⑲日本国特許庁　　⑪特許出願公開

公開特許公報　　昭53—44214

⑤Int. Cl.²	識別記号	⑤日本分類	庁内整理番号	⑬公開　昭和53年(1978)4月20日
B 41 M 1/30		116 E 76	7124—27	
B 41 M 1/24 //		116 E 6	6920—27	発明の数　1
B 44 C 1/20		25(5) A 3	7224—37	審査請求　未請求

（全3頁）

⑭フッ素樹脂体への画像形成法

⑳特　　願　昭51—117786
㉒出　　願　昭51(1976)9月30日
㉑発　明　者　渡辺晴男
東京都中野区沼袋4—12—2
同　　杉浦猛雄
所沢市緑町4—34—28
㉑発　明　者　増井清志
朝霞市浜崎1461—69
㉑出　願　人　凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号

明　細　書

1. 発明の名称

フッ素樹脂体への画像形成法

2. 特許請求の範囲

1）フッ素樹脂の熱変形温度以上に加熱したフッ素樹脂体と、活字体等版型のいずれか一方あるいは両者を加熱した後、両者を合せ加圧し、フッ素樹脂表面に該版型画像を形成することからなるフッ素樹脂体への画像形成法。

2）フッ素樹脂表面に有色微小無機物質を付着させた後、加圧印字する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3）活字体等版型表面に有色微小無機物質を付着させた後、加圧印字する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4）有色微小無機物質が、カーボンブラックである特許請求の範囲第2、第3項記載の方法。

5）フッ素樹脂体上に分散染料を印刷又はコートした転写紙を合せて加熱加圧することによって、フッ素樹脂体を染色した後加圧印字する特許請求の範囲第1項～第4項記載の方法。

6）加熱変形温度が150°～400℃範囲である特許請求の範囲第1～第5項記載の方法。

7）加熱した活字体等版型を転写紙側面から加圧してフッ素樹脂体に該活字体等版型の画像を染色してなる特許請求の範囲第6項記載の方法。

8）加熱染色温度が180°～250℃範囲である特許請求の範囲第7項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフッ素樹脂体に画像形成又は染色する方法に関するものである。更に詳しくは、フッ素樹脂体と画像形成版型又は両者どちらか一方を熱変形温度以上に加熱し、加圧によって画像を形成又は染着する方法に関するものである。

従来、フッ素樹脂は一般的な塗料用及び印刷用樹脂に対する親和性、接着性が非常に弱いためフッ素樹脂体表面に一般の樹脂のように塗布、印刷、接着等による画像形成をすることができず、素材

のままで使用されているのがほとんどである。ただ目印程度に非常に強い化学試薬、例えば金属アルコラートによってフッ素樹脂体表面を化学的に着色する方法、あるいは機械的に彫刻切削する方法が知られている。前者の化学的方法は反応の強い試薬によるため、作業者の健康上の障害になる場合があり又、耐食性の設備等を必要として経済的な方法ではない。後者の機械的彫刻方法は、化学的方法のように公害性は少ないが切削することにより素材を弱め、切削粉が生じ、光学的及び電気的に画像を読む高度な装置を必要とするし、かつ着色が不可能であった。

本発明は従来法と比較して次のような長所を有する。

イ）着色が可能。

ロ）活字印字が可能。

ハ）加熱、加圧方法であり装置が簡便にして、画像を作成、染色が可能。

ニ）切削粉の発生がない。

ホ）特殊試薬等の使用がなく無公害性である。

ヘ）作業が簡便であり、経済的である。

上記の様に、本方法は有用な特徴を有している。以下本方法について詳細に説明する。本方法に使用するフッ素樹脂体は、一般に次のようなものがある。例えばポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン－エチレン共重合体、フッ化ビニリデンのようなものがある。着色用の無機微粉末としては、例えばカーボン粉末、銅粉末、ブロンズ粉、ベンガラ、酸化クロム等の粉末を使用してフッ素樹脂表面に着色印字することができる。染色用の分散染料は、アゾ系、アントラキノン系共に染色可能である。例えば、C.I.Disperse Orange 5、C.I.Disperse Red 1、C.I.Disperse Violet 8、C.I.Disperse Red 4、C.I.Disperse Blue 1、等がある。

本発明の画像形成法としては、フッ素樹脂が熱変形しやすい温度である150～400℃程度の範囲内で各樹脂に適した加熱した活字を加圧して、フ

ッ素樹脂体表面を凹形させて、印字する方法である。加圧する圧力は5 kg／cm²～20 kg／cm²程度でよい。圧力の大小は加熱温度と加圧時間によって設定する。加熱温度が高いときは、圧力は大きくなくとも熱エネルギーで樹脂変形は可能であるが、温度が低い場合は圧力を大きくしてやる必要がある。画像染着する方法は有色無機微粉末による方法と、分散染料を使用する方法がある。鮮明に着色印字する為には、有色無機微粉末を使用する方が良好な着色効果が得られる。しかし広い面積のベタ着色や面状の画像を染着する方法としては分散染料による染色法がすぐれている。有色無機微粉末によって着色する場合、面状塗付けを行なうと濃度ムラが発生し易く均一に着色することが困難である。尚、無機微粉末及び分散染料を同時にフッ素樹脂体表面に利用することは可能である。例えば、分散染料の熱転写法でベタ染色した表面に無機微粉末によって、細線の加熱活字を加圧して凹形成着色印字する等、染色や多色印字することも容易なことである。またカーボン粉末による

印字も充分に可能である。

本発明について更に詳細に説明すると、有色無機微小粉末による着色法はフッ素樹脂体表面に粉末を付着させておいた後印字する方法と、活字凸部に粉末を付着させておいて樹脂表面に加圧印字と同時に樹脂に定着させてしまう方法とある。粉末は樹脂表面に特別な塗布や厚く均一に付着させる必要は特になく、粉末が微小粒子であるため樹脂表面に自然付着する程度で充分に濃度が出る。特に自然付着しにくい場合はフッ素樹脂体表面にコロナ放電させて表面に電荷をのせ、静電的に粉末を吸着させておく方法も使用できる。フッ素樹脂は絶縁特性が充分に有る樹脂だからである。又この粉末は微小であるほど好ましいが粒子径が大きくなるに従って、静電的な力で前以って付着させておく必要性が大きくなる。粒度は特に限定しなくてもよいが100 μm以下が好ましい。又有色無機微小粉末が加わったことによって加熱温度、圧力、時間等は特に変える必要はない。活字凸部に粉末を付着させる場合も特に接着補助剤などを

使用するより、微小粉末の自然付着を利用する方法が好ましいし又簡便である。

次に分散染料による染色方法はフッ素樹脂体に分散染料を塗布又は印刷した転写紙をかさねた後、約180～250℃の程度で加熱、加圧して転写紙の分散染料をフッ素樹脂体表面へ転移させることによって染色する方法である。この染色を更に転移させる補助としてフッ素樹脂自身もあらかじめ加熱（180～250℃）し、転写紙と合せて加熱、加圧をするとより好ましい。転写紙にあらかじめ印刷画像があるとこの画像がフッ素樹脂体表面に形成される。特にこの方法による染色法は面状に広く均一に染色されることに特徴を有する。更にスタンプ印形状の版型を使用すれば転写紙側から加熱、加圧することによりフッ素樹脂体表面へ画像が転移染色される。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例1.

ポリ四フッ化エチレンの厚さ1㎜の板に約250℃加熱した活字を圧力10kg/cm²で約3秒加圧して

Orange5をPVAを結合剤としてコートした転写紙をかさねて210℃、15kg/cm²で30秒加熱、加圧すると樹脂に分散染料が転移して染色することができる。転写染色後、有機溶媒（アセトン、トルエン、トリクレン等）で脱色テストしても濃度は低下せず充分に染色される。同様にして印刷画像のある転写紙で四フッ化エチレン—六フッ化プロピレン共重合体上に転移すれば、染色画像を該樹脂に転写することが可能である。

特許出願人

凸版印刷株式会社

代表者 澤村嘉一

活字の字形を樹脂表面に凹形に形成する。数字やアルファベットのような簡単な活字から漢字まで同様に印字可能である。

実施例2.

例1のポリ四フッ化エチレンの表面にカーボンブラック粉末を表面にまぶした後、裏面をたたいて余分なカーボンブラック粉末を落として、自然付着した樹脂表面に例1と同様に印字することにより、活字の細部まで黒く明瞭に印字することが出来る。残った非画線部のカーボンブラックは水洗に除去する。印字後の耐摩擦性も良好である。

実施例3.

例1のポリ四フッ化エチレン樹脂体表面に270℃に加熱し銅粉末を付着させた活字を6kg/cm²で約1秒加圧することによって、銅粉末がフッ素樹脂に固着すると同時に印字化される。未定着銅粉は水洗で容易におちる。

実施例4.

四フッ化エチレン—六フッ化プロピレン共重合体の厚さ1㎜の板に、分散染料のC.I.Disperse

JAPANESE / ENGLISH TRANSLATION OF

Source: Japanese Patent Application JP 53 – 44214 A

Title: Method for Forming Images on Fluororesin Article

Your Ref#: 20050094

For: W.L. Gore & Associates, Inc.

9109 Eagle Hills Dr . Las Vegas NV 89134 . ph: 866-722-7990 (toll-free) . fax: 702-973-6009
email: sales@tls-translations.com

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No.

(12) Unexamined Patent Gazette (A)

53-44214

(51) Int. Cl.[2]	Classification Symbols	(52) Japanese Classification	Internal Office Registration Nos.
B 41 M 1/30		116 E 76	7124-27
B 41 M 1/24//		116 E 6	6920-27
B 44 C 1/20		25(5) A 3	7224-37

(43) Date of Publication: April 20, 1978

Request for Examination: Not yet submitted

Number of Inventions: 1

Total of 3 pages [in original]

(54) Title of the Invention: **Method for Forming Images on Fluororesin Article**

(21) Application No.: 51-117786

(22) Date of Filing: September 30, 1976

(72) Inventor: Haruo Watanabe
4-12-2, Numabukuro, Nakano-ku, Tokyo-to

(72) Inventor: Takeo Sugiura
4-34-28, Midori-cho, Tokorozawa

(72) Inventor: Kiyoshi Masui
1461-69, Hamazaki, Asaka-shi

(71) Applicant: Toppan Printing Co., Ltd.
5-1, Taito 1 chome, Taito-ku, Tokyo-to

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Method for Forming Images on Fluororesin Article

2. Claims

1) A method for forming images on a fluororesin article, comprising heating one or both of a type font or other printing plate and a fluororesin article heated to the heat deformation temperature of the fluororesin or higher, and pressing the two together to form the printing plate image on the fluororesin surface.

2) The method according to claim 1, wherein a colored fine inorganic substance is deposited on the fluororesin surface and then pressure printing is performed.

3) The method according to claim 1, wherein a colored fine inorganic substance is deposited on the type font or other printing plate, and then pressure printing is performed.

4) The method according to claims 2 and 3, wherein the colored fine inorganic substance is carbon black.

5) The method according to claims 1 through 4, wherein transfer paper on which a disperse dye has been printed or coated is laid over a fluororesin article and heated and pressed in order to dye the fluororesin article, and then pressure printing is performed.

6) The method according to claims 1 through 5, wherein the heat deformation temperature is within a range of 150 to 400°C.

7) The method according to claim 6, wherein the heated type font or other printing plate is pressed from the transfer paper side, and the image of the type font or other printing plate is formed by dyeing on the fluororesin article.

8) The method according to claim 7, wherein the heating and dyeing temperature is within a range of 180 to 250°C.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for forming or dyeing an image on a fluororesin article. In further detail, the present invention relates to a method for forming or dyeing an image by heating a fluororesin article and/or image-forming printing plate to the heat deformation temperature or higher and pressing the two together.

Fluororesins have very weak affinity and adhesion in relation to conventional resins used in painting and printing applications; therefore, it is impossible to form images by application, printing, adhesion, or the like on the surface of a fluororesin article in the same manner as it is done with ordinary resins, and fluororesin articles are primarily used in their original state. Examples of known methods include those in which the surface of a fluororesin article is

chemically colored by a very strong chemical reagent, such as a metal alcoholate, and those in which the surface is mechanically engraved and cut to create a marker. The former chemical method can be detrimental to workers' health because of the use of highly reactive reagents, and the method has low economic efficiency because corrosion-proof equipment and the like are necessary. The latter mechanical engraving method has little of the pollution of the chemical method, but the material is weakened by being cut, cutting dust is produced, high-performance equipment for optical and electrical reading of the image is necessary, and coloration is impossible.

The present invention has the following advantages when compared to conventional methods.

a) Coloration is possible.

b) A type font can be used for printing.

c) Heating and pressing methods are used, the equipment is simple, and an image can be created and dyed.

d) Cutting dust is not produced.

e) There is no pollution because no special reagents or the like are used.

f) The work is simple and economically efficient.

Thus, the present method has useful characteristics. The present method will now be described in detail. The fluororesin article used in the present method is usually composed of polyethylene tetrafluoride, ethylene tetrafluoride-propylene hexafluoride copolymer, ethylene tetrafluoride-perfluoroalkoxyethylene copolymer, chlorotrifluoroethylene, ethylene tetrafluoride-ethylene copolymer, or vinylidene fluoride. The surface of the fluororesin article can be printed in color using, for instance, carbon powder, copper powder, bronze powder, red iron oxide, chromium oxide, and other powders as the inorganic fine powder for coloring. Dyeing can be accomplished using azo and anthraquinone disperse dyes. Examples of such dyes include C.I. Disperse Orange 5, C.I. Disperse Red 1, C.I. Disperse Violet 8, C. I. Disperse Red 4, and C. I. Disperse Blue 1.

The method for forming images according to the present invention is one in which a type font is heated in an appropriate manner to within a range of 150 to 400°C, which is a range in which the fluororesin that is used in the process tends to undergo thermal deformation; the type

font is pressed; and intaglio printing is performed on the surface of the fluororesin article. The pressing pressure is 5 kg/cm^2 to 20 kg/cm^2. The pressure is set based on the heating temperature and pressing time. When the heating temperature is high, the resin can be deformed by thermal energy even without an increase in pressure, but when the temperature is low, it is necessary to increase pressure. Methods for coloring the image include those in which a colored inorganic fine powder is used, and those in which a disperse dye is used. Good coloration effects are obtained using a colored inorganic fine powder in order to print in vivid color. However, dyeing with a disperse dye is an excellent method for solid printing in color over a wide surface area or for color planographic printing. When coloration is accomplished with a colored inorganic fine powder, hue irregularities tend to be produced, and uniform coloring is impossible when planographic ceramic painting is performed. Furthermore, an inorganic fine powder and a disperse dye can be simultaneously used on the surface of the fluororesin article. For instance, dyeing or multi-colored printing can be easily accomplished by a method in which a fine-line heated type font is pressed to form an image by color intaglio printing with the aid of a fine inorganic powder on a surface that has been solidly dyed by the thermal transfer of a disperse dye. Carbon powder can be used for such printing.

To describe the present invention in yet further detail, coloration methods that use inorganic colored fine powders can be divided into methods in which printing is performed after a powder has been dispersed on the surface of a fluororesin article, and methods in which a powder is deposited on the convex portions of a type font and pressure printing is performed on the resin surface while the powder is being fixed to the resin. There is no particularly need to apply the powder to the resin surface by a special method or in a thick uniform layer, and because the powder is composed of fine particles, an adequate hue is obtained by natural adhesion to the resin surface. When the powder will not naturally adhere to the surface, the method can also be used whereby an electric charge is applied to the fluororesin article surface by corona discharge, and the powder is thereby electrostatically bonded. This is because fluororesins have adequate insulating characteristics. Moreover, a finer powder is preferred. Bonding the powder in advance by electrostatic force becomes more necessary with reduced particle diameter. There are no special restrictions as to the particle size, but 100 μm or less is preferred. Moreover, it is not particularly necessary to modify the heating temperature, pressure, time, and the like when a different colored inorganic fine powder is used. In particular, natural

adhesion of the fine powder is preferable and more convenient than methods that use a binder or other auxiliary agent for bonding the powder to the convex portions of a type font.

Next, dyeing with a disperse dye is accomplished by a method in which transfer paper coated or imprinted with a disperse dye is laid over a fluororesin article, the product is heated and pressed at approximately 180 to 250°C, and the disperse dye on the transfer paper is thereby transferred to the surface of the fluororesin article. In order to further assist this dye transfer, it is preferred that the fluororesin itself be preheated (180 to 250°), combined with the transfer paper, and heated and pressed. When an image has been printed in advance on the transfer paper, this image will be formed on the surface of the fluororesin article. Dyeing by this method is characterized in particular by producing uniform planographic dyeing. It is possible to transfer and dye an image on the surface of a fluororesin articles by applying heat and pressure from the side of the transfer paper when a stamp-printing plate is used.

Working examples of the present invention will now be described.

Working Example 1

A type font heated to approximately 250°C was pressed for about 3 seconds under a pressure of 10 kg/cm^2 to a 1-mm thick polyethylene tetrafluoride sheet to form the shape of the type font on the resin surface by intaglio printing. It was possible to print Chinese characters from the type font as easily as it was to print numbers and letters.

Working Example 2

Carbon black powder was sprinkled over the front surface of the polyethylene tetrafluoride in Working Example 1, and the back surface of the sheet was then tapped so that the excess carbon black powder fell off and the powder naturally adhered to the surface. Printing was performed on the resin surface in the same manner as described in Working Example 1. As a result, it was possible to clearly print in black even the fine parts of the type font. The carbon black remaining on the portions on which there was no image was rinsed off with water. The wear resistance after printing was also good.

Working Example 3

The surface of the polyethylene tetrafluoride resin article in Working Example 1 was heated to 270°C, and a font type covered with copper powder was pressed to this surface for approximately 1 second under 6 kg/cm^2. As a result, printing was performed at the same time as the copper powder became fixed to the fluorine resin. The copper powder that did not adhere to the fluorine resin article was easily rinsed off with water.

Working Example 4

When transfer paper coated with the disperse dye C. I. Disperse Orange 5, with PVA serving as the binder, was laid over a sheet with a thickness of 1 mm, heated, and pressed for 30 seconds at 210°C and 15 kg/cm^2, it was possible to transfer the disperse dye and to dye the resin. The resin was adequately dyed with no reduction in hue when decoloration tests were performed using an organic solvent (acetone, toluene, triclene, or the like) following transfer dyeing. Similarly, it was possible to transfer the dyed image to an ethylene tetrafluoride-propylene hexafluoride copolymer by using transfer paper that had a printed image.

Applicant
Toppan Printing Co., Ltd.
Representative: Hiroichi Sawamura